



TITLE:

5. BHCの合成に関する研究Ⅱ. 四鹽 化炭素を溶媒とする液相反應

AUTHOR(S):

大岩, 俊彦; 山田, 良一; 荒木, 久雄; 大野, 稔

CITATION:

大岩, 俊彦 ...[et al]. 5. BHCの合成に関する研究Ⅱ. 四鹽化炭素を溶媒とする液相反應. 防虫科学 1949, 13: 23-29

ISSUE DATE:

1949-09-30

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/156571>

RIGHT:

Résumé

In the 1st report of our studies we synthesized 10 compounds related to *p,p'*-DDT, tested their insecticidal activities against 4 insects and discussed the correlation between chemical constitution and insecticidal activity.

In this paper We synthesized or isolated following 9 compounds related to *p,p'*-DDT.

- 1) 1,1-bis (p-chlorophenyl)-2,2,2-trichloroethane (mp. 107-108°) (*p,p'*-DDT) (standard)
- 2) 1-(o-chlorophenyl)-1-(p-chlorophenyl)-2,2,2-trichloroethane (mp. 73.5-74°) (*o,p'*-DDT)
- 3) 1-(p-chlorophenyl)-1-phenyl-2,2,2-trichloroethane (mp. 73-74°) (CDT)
- 4) 1,1-bis(p-tolyl)-2,2,2-trichloroethane (mp. 87-88°) (CH_3 -DDT)
- 5) 1,1-bis(p-hydroxyphenyl)-2,2,2-trichloroethane (mp. 202-203°) (OH-DDT)
- 6) 1,1-bis(p-anisyl)-2,2,2-trichloroethane (mp. 85-87°) (CH_3O -DDT)
- 7) 1,1-bis(p-ethoxyphenyl)-2,2,2-trichloroethane (mp. 103.5-104°) ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ -DDT)
- 8) 1,1-bis(p-chlorophenyl)-acetic acid (mp. 163-164°) (DDA)
- 9) 1,1-bis(p-chlorophenyl)-acetic acid methyl ester (mp. 36.5-38°) (DDA- CH_3 -ester)
- 10) 1,1-bis(p-chlorophenyl)-acetic acid ethyl ester (mp. 87-88°) (DDA- C_2H_5 -ester)

Then we tested their insecticidal activities against the adult of houseflies (*Musca domestica* L.) by modified turntable method and determined their knockdown (per cent) after 10 minutes and kill (per cent) after 24 hours. The results of this test are shown in Table I.

From these results we may conclude as follows:

1. *p,p'*-DDT (I) shows very high killing power but its knock-down power is not so high. When one chlorine atom of para position of *p,p'*-DDT transferred to ortho position, (*o,p'*-DDT) both knock-down and killing power moderately decreased. But the removal of this ortho chlorine atom of *o,p'*-DDT proves to decrease killing power a little (CDT). Subsequently, insecticidal activity of these compounds depends so much on the chlorine atom of para position, but depends a little on that of ortho position.
2. When two chlorine atoms of para position of *p,p'*-DDT substituted to methyl groups (CH_3 -DDT), the insecticidal activity is inferior to *p,p'*-DDT and superior to *o,p'*-DDT. Though OH-DDT has no insecticidal activity, both CH_3O -DDT and $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ -DDT have promising insecticidal activity, especially their knock-down power is stronger than that of *p,p'*-DDT. Above all, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ -DDT shows highest insecticidal activity among these 10 compounds including *p,p'*-DDT.
3. DDA is ineffective and its esters (methyl and ethyl ester) have a little killing power, i.e. when COCl -group is substituted to COOH -group, the insecticidal activity becomes negligible, so this group is essential.

Studies on the Synthesis of BHC (benzene hexachloride) II. Research for the photochemical Reactions between Benzene and Chlorine in Carbon Tetrachloride Solution

1. Toshihiko OIWA, Ryoichi YAMADA, Hisao ARAKI and Minoru OHNO. (Takei Laboratory, Institute for Chemical Research, Kyoto university). Received July. 30. 1949. *Botyu-Kagaku* 13: 23-29. 1949 (With English résumé P.29)

5. BHCの合成に関する研究 II.*四塩化炭素を溶媒とする液相反應 1. 大岩俊彦, 山田良一, 荒木久雄, 大野稔 (京都大学 化学研究所 武居研究室) 24.7.30受付

* 本研究は武居教授の指導で行い、ポーラログラフィに就ては館研究室内の諸先生に、光学的な面では物理學教室の中井詳夫氏に御助言を蒙った。當研究所の中井教授及び水波助教授から實驗器具を御借りしてゐる。茲に感謝する。

BHCは benzene と塩素から光線照射下或は適当な触媒の存在に於て合成されてゐるが吾々は先ず光化学反應の検討をする事とした。benzene と塩素の反應は氣相では置換に向う傾向が大である事、1) 液相に於ては置換触

媒である金属塩類の存在しない限り殆んど添加反応が起る事¹⁾から本研究は液相で行う事にした。その方法として四塩化炭素を溶媒とする法と benzene の塩素溶液を用いる法の二つを考えたが、実験がし易い点から先ず前者に就て実験条件の規定に着手した。この条件を明確にして置かないと benzene と塩素の反応であつても終局の生成物が BHC でなかつたり、種々の置換物と塩素との反応も並起^{2,3)}して観測の意味なくなる事が考えられる。本法に於てはその検討中に知つた二三の事及びその検討の手段として研究した o-octachlorocyclohexane (o-octa) のポーログラフ法による定量に就て述べる。

I. 四塩化炭素溶液中に於ける benzene と塩素の光化

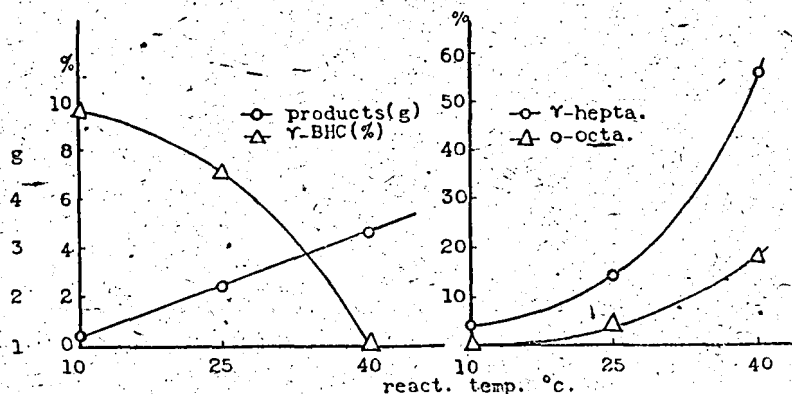


Fig. 1 : Relation between yield and temperature

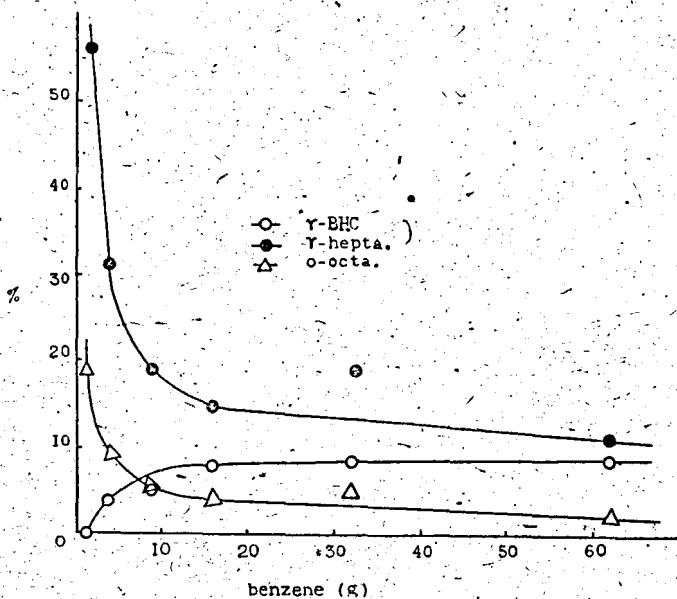


Fig. 2 : Relation between yield and benzene

学反応。

Fig. 9に示す装置を用い四塩化炭素溶液中(塩素0gを含む)で benzene に低圧水銀燈($\geq 3126\text{\AA}$)を照射して1時間塩素化した処(Table 1: Exp. 1), 反応温度の上昇と共に生成量は一次曲線を, 又生成物中の γ -heptachlorocyclohexane (γ -hepta) 及び o-octa の含有率は指数曲線を描いて増加するが γ -BHC の含有率は指数曲線を描いて減少する (Fig. 1)。

次に γ -hepta 及び o-octa の生成し易い反応温度 40° で単位塩素に対する benzene 量のみ変化させて上と同様に塩素化した処 (Table 1: Exp. 2), 生成量は何れも殆んど変化がなく $3.31\sim 3.93\text{g}$ の間にあるが, γ -hepta

及び o-octa の含有率は benzene の少い程大であり其の関係は夫々双曲線で示される (Fig. 2)。逆に γ -BHC の含有率は benzene の増加と共に大となりその関係は指数曲線で示される (Fig. 2)。この事は反応途中に於ける活性化塩素と未反応 benzene 或は中間生成物との衝突の確率が何れが大であるかと言う問題であり、未反応 benzene との衝突の確率が大である場合 (benzene 量の多い場合) は BHC

が、又中間生成物との衝突の確率の大である場合 (benzene 量の少い場合) は γ -hepta 或は o-octa へ向う反応速度が大なることを示している。

従来は benzene から γ -hepta 及び o-octa の生成する過程として monochlorobenzene 或は dichlorobenzene を経ると考えられた^{4,5,6)}が、吾々の上述の反応に於ては先ず添加反応が起り BHC が生じ次でこれが置換されると考える方が妥当であると思ひして α -BHC 及び γ -BHC を上と同一の条件で塩素化した処 (Table 1: Exp. 3 及び 4) 共に比較的簡単に塩素化されて γ -hepta 及び o-octa になることをポーログラフ的に知つた (Fig. 3 及び Fig. 4)。而して α -BHC の塩素化物からは o-octa (mp. 148.5°)

を単離し、別に dichlorobenzene から合成したそれと混融して確認した。

γ -hepta も亦簡単に塩素化されてより塩素含量の高い

* 本報告は總て N-甘汞電極規準であるが圖示のポーログラムの値は陽極補正してゐない。

過塩化物 (mp.ca.100°, half wave potential* : ca.-1, 5v) になる (Table 1 : Exp. 5 及び Fig. 5)

以上の事実から上述の実験条件で benzene から此等の過塩化物の生成する反応の少くとも一つは次の連鎖反応によつて示される (Fig. 6)。図で実際に物質を単離した反応は実線でポーログラフ的観察は点線で示した。

此等の反応は何れも光化学反応であり暗黒反応速度は零である (Table 1 : React. No.). 連鎖反応の各階程の反応の速度には差があり, benzene から BHO になる反応の速度が特に大きい (Table 1.) 又 α -BHO より γ -BHO の方が反応性により富むが両者の生成物のポーログラム (Fig 3 及び Fig. 4) は比較的良好に似ている。一例として同一反応条件である Exp. 3: React. 11 及び Exp. 4: React. 14 の生成物を見ると共に γ -hepta 及び o-octa が大部分を占めてゐる点は似ているが、それ等の含有率は又異つてゐる。

Benzene から此等過塩化物の生成する過程を明かにす

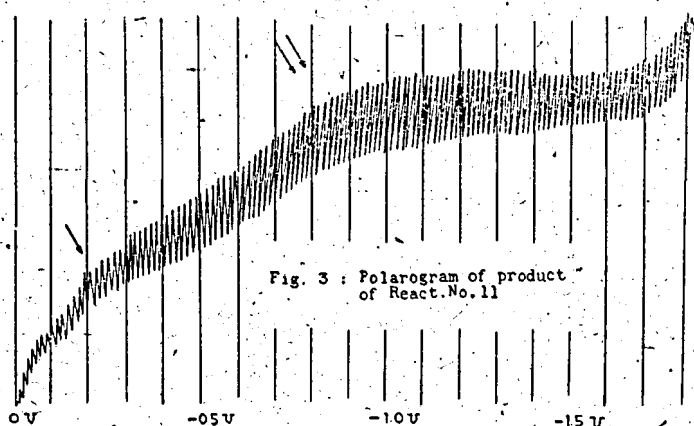


Fig. 3 : Polarogram of product of React. No. 11

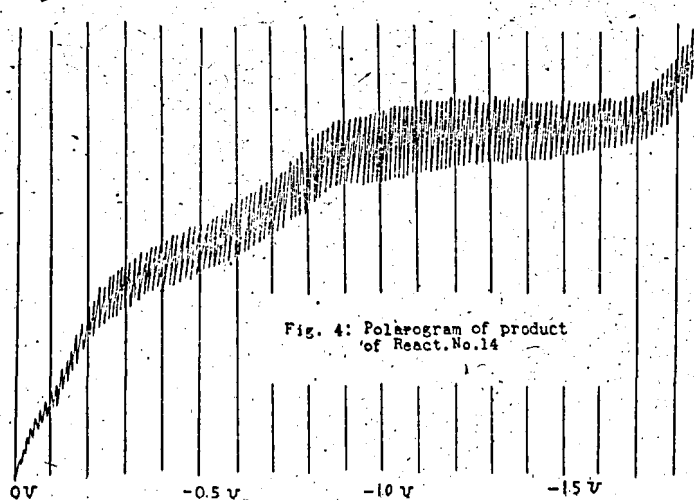


Fig. 4 : Polarogram of product of React. No. 14

るには以上述べたこと以外に monochlorobenzene 或は dichlorobenzene を経る反応の検討とか、更に徹底した反応温度と過塩化物生成の関係の追求或は又塩素の活性化状態の差異と過塩化物生成の関係の研究が必要である。如何なる場合に置換反応が起り如何なる場合に添加反応が起るかを明かにする事こそ BHC の生成の機作を研究する実験条件の規定の第一に考えなくてはならない事である。

尙上述の結果から考えて工業的製造の場合にも折角生成した BHO が γ -hepta 或は o-octa 等に容易に移行する事が考えられる*。浜田氏等⁷⁾によると此等の物質の殺虫力は何れも微弱であるから留意する必要がある。

II. o-octa の定量

β -p-octachlorocyclohexane (mp. 262°) 及び o-octa を分離し^{5, 6)}、鈴木氏等が発表した電解液⁸⁾ ** でポーログラムを撮ると前者は 0 ~ -2.0V の間では還元されず後者のみ Fig. 7 に示す還元波を得た。その half wave potential は約 -0.25V であり、濃度 x (10^{-4} mol 単位) と波高 y (cm)⁹⁾ の関係は座標軸の原点を通る直線となる (Table 2 及び Fig. 8)。

$$y = 1.157x - 0.07$$

即ち濃度と波高とは比例関係にあり、計算値と実験値は実験誤差内でよく一致する。従つて逆に電解液中の o-octa の濃度を求めることが出来る。然し乍ら反応生成物中の o-octa を実際に定量するには此の還元波に與える種々の影響を考慮する必要があるが茲では一應上記の電解液組成で上記の方程式により近似値を求めた。

實 験

I. 供試薬

benzene : 化学用純品を 1% NaOH, 1% H_2SO_4 及び水で十分に洗滌後塩化

* 我々が国内 20 数社製及び米国製の BHC の製品合せて約 400 種に就てポーログラフ分析を行つた處、それ等の大多數に γ -hepta が存在し又 o-octa の存在するものも多數あつた。甚しきは大部分が兩者からなつてゐるものもあつた。

** 本文中の電解液組成は断らない限りこれと同じである。

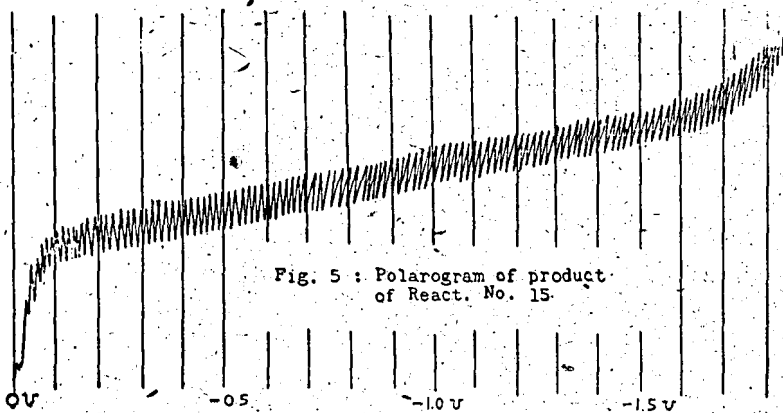


Fig. 5: Polarogram of product of React. No. 15.

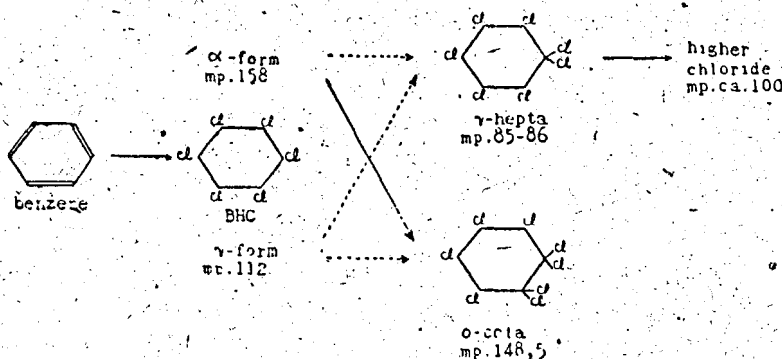


Fig. 6: A chain reactions between benzene and chlorine in carbon-tetrachloride solution

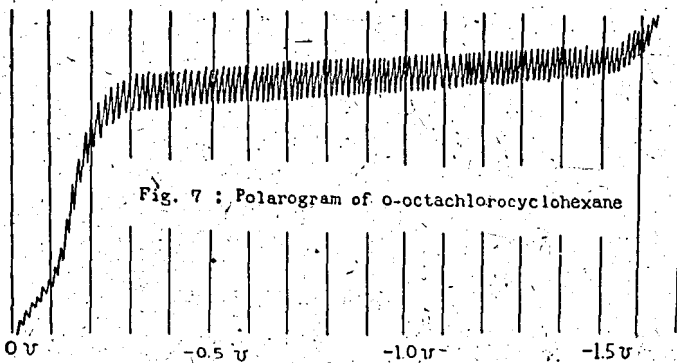


Fig. 7: Polarogram of o-octachlorocyclohexane

石灰で脱水し蒸溜した。bp. 80°。塩素:ポンベ詰の電解塩素を水で十分に洗滌後硫酸で脱水した。塩化水素を全く含まない。四塩化炭素→直射太陽光線中で十分に塩素を吹き込み次で蒸溜したものを1% NaOH, 1% H₂SO₄及び水で充分洗滌し塩化石灰で脱水後蒸溜した。bp. 77°。塩素の四塩化炭素溶液: 40°の恒温槽中で四塩化炭素に塩素を吹込んだ液を沃度カリ及びチオ硫酸ソーダを用いて滴定し塩素含量を知った後稀釈して4%の塩素溶液とした。本実験に使用した α-BHC, γ-BHC, γ-hepta及びo-octaの融点は次の様である。α-BHC.....158° γ-BHC.....112° γ-hepta.....85

~86° o-octa.....148.5。

尚用いた水は総て蒸溜水であり、ポーログラフ実験に用いた試薬も充分に精製し直試験を行った。

II. 実験装置 (Fig. 9)

光源は直流低圧水銀燈(A)でその電流及び端子電圧は3a.p., 18V或は4a.p. 12Vにした。水晶のレンズ(B)によつて並行にした光線に絞り(C,及びC')とfilter(D)及び恒温槽(E)の水晶の窓を経て反応容器(F)の窓に直角に導く。反応容器は内容200ccの褐色T字管で水晶の並行平面の窓を持ち、この水晶板と硝子とはPolyvinylalcoholで接着し、更に恒温槽中の水と接する面はパラフィンにて塗装した。上部は温度計のついたガラス製活栓である。

III. 実験の方法

照射光線は四塩化炭素の光吸収及塩素の吸収スペクトルを考慮して3126Åより長波長の光線を用いた。塩素の四塩化炭素溶液150g(塩素8g含有)に一定量のbenzene, α-BHC, γ-BHC又はγ-heptaの何れか一つを入れ一定浴温で一定時間光線を照射して塩素化後直ちに暗黒下湯浴上で蒸溜する。残留する物質を乾燥して生成物*と見做しポーログラフ分析或は物質の分離を行つた。γ-BHCのポーログラフ分析は中島氏等の方法¹⁰⁾を考慮しアルカリ分解の時間を適当に増加して行い長きは2時間にもなった。γ-heptaの定量は-0.3→-0.6V波高から大凡の値を求めた。⁴⁾ o-octaの定量は上述した通りである。

IV. 実験の結果

1. 四塩化炭素溶液中に於けるbenzene, α-BHC, γ-BHC及びγ-heptaと塩素の反応

実験結果はTable 1の様で、各実験に用いられた光線

* 本文中生成物とはこのものを指す。

Table 1 : The results of the photochemical reactions between benzene, α -BHC, γ -BHC or γ -heptachlorocyclohexane and chlorine in carbon tetrachloride solution.

carbon tetrachloride solution of chlorine : 150g (chlorine 6g). light source : low pressure mercury arc lamp, wave length : $\geq 3126 \text{ \AA}$

Exp. No.	React No.	conditions					products								
		material	electric current	electric pressure	bath temp	react time	form	g	γ -C ₆ H ₆ Cl ₆		γ -C ₆ H ₅ Cl ₇		α -C ₆ H ₄ Cl ₈		isolated compound
		g	amp.	v	o	hr.			%	g	%	g	%	g	
1	1	C ₆ H ₆ 2	3	18	10	1	brownish solid	1,22	9,9	0,12	4	0,05	0	0	—
	1'	" "		dark	"	"	—	0	0	0	0	0	0	0	—
	2	" "	3	18	25	"	brownish solid	2,43	7,2	0,17	14	0,34	4	0,10	—
	2'	" "		dark	"	"	—	0	0	0	0	0	0	0	—
	3	" "	3	18	40	"	brownish solid	3,41	0	0	56	1,91	19	0,65	α -BHC
	3'	" "		dark	"	"	—	0	0	0	0	0	0	0	—
2	4	" "	3	18	"	"	brownish solid	3,41	0	0	56	1,91	19	0,65	α -BHC
	5	" 4	"	"	"	"	yellowish solid	3,31	4,1	0,15	31	1,13	9	0,33	—
	6	" 8	"	"	"	"	"	3,54	5,2	0,17	19	0,63	5	0,17	—
	7	" 16	"	"	"	"	"	3,82	8,1	0,29	15	0,53	4	0,14	—
	8	" 32	"	"	"	"	"	3,63	8,8	0,34	19	0,73	5	0,19	—
	9	" 64	"	"	"	"	"	3,93	8,6	0,34	11	0,43	2	0,08	—
3	10	α -BHC 2	"	"	"	"	yellowish oil	1,95	0	0	0	0	0	0	—
	10'	" "		dark	"	"	colorless cryst	1,92	0	0	0	0	0	0	—
	11	" "	4	12	"	4	yellowish oil	1,99	0	0	48	0,95	30	0,60	o-octa
	11'	" "		dark	"	"	colorless cryst	1,82	0	0	0	0	0	0	—
4	12	γ -BHC	3	18	"	1	yellowish oil	1,98	78,0	1,54	22	0,44	trace	trace	—
	12'	" "		dark	"	"	colorless cryst.	1,91	100,0	1,91	0	0	0	0	—
	13	" "	3	18	"	2	yellowish oil	2,00	70,0	1,40	23	0,46	8	0,16	—
	13'	" "		dark	"	"	colorless cryst.	1,81	100,0	1,81	0	0	0	0	—
	14	" "	3	12	"	4	yellowish oil	2,21	0	0	54	1,19	47	1,04	—
	14'	" "		dark	"	"	colorless cryst.	1,93	100,0	1,93	0	0	0	0	—
5	15	γ -hepta 0.5	3	18	"	"	brownish solid	0,55	0	0	0	0	0	0	higherchloride

の相対エネルギーの比較は反応時間と水銀燈の電流及び端子電圧(第5及び第6列目)から出来る。即ち Exp.1 及び 2 に於ては相対エネルギーは同じであり、Exp.3, Exp.4 及び Exp.5 は上と同じ場合と、それより大である場合とがある。最後の列は有機化学的に単離した物質を挙げた。

2. α -BHC の塩化物から o-octa の単離

Exp. 3 : React. No 11 の生成物のポーログラムは Fig. 3 の様であり、 \rightarrow で示した還元波は γ -hepta の還元波であるが \rightarrow で示した還元波は未知のものであつた。然し乍ら吾々の研究室で以前に撮つた octachlorocyclohexane の各異性体の混合物の還元波とよく似てゐるので、上述の還元波を出す物質は octachlorocyclohexane の一異性体であろうと考えて、ポーログラムを使って上述の生成物と dichlorobenzene の o-及び p-異性体の塩化物の両面から追求して見た。然るに p-dichlorobenzene の塩化物(主として α -p-octachlorocyclohexane 及び β -p-octachlorocyclohexane)は還元波を生じないが o-dichlorobenzene の塩化物から分離した o-octa (mp. 184.5°) は上記の還元波を生じその half wave potential が \rightarrow で示した還元波とよく一致した。又一方 React. No. 11 の生成物 1.99g を氷冷して 2 日後に粗結晶 0.8g を得た。ethanol で 7 回、benzene で 1 回更に ethanol で 1 回分別再結して融点 148.5° の無色柱状の結晶 28mg を得た。この化合物の half wave potential は約 -0.26 V で o-dichlorobenzene からの o-octa のそれと全く一致した。両者を混融して同一物であることを確認した。

3. γ -hepta の塩素置換体

React. No. 15 の生成物は初め黄色の油分であつたがしばらく放置すると結晶 0.55g となつた。そのポーログラムは Fig. 5 に示す通りであつて γ -hepta の還元波は全く見当らない。methanol で 2 回再結して無色の結晶 (mp. ca. 100°) 0.13g を得た。ポーログラムは Fig. 5 と全く同じでその half wave potential は約 -0.15 V である。cyclohexane の塩化物の half wave potential は塩素含量が大になるに従つて低い potential に移行すること(7.8.11)から γ -hepta より塩素含量のより多い塩素置換体であろうと思う。

4. o-octa の測定曲線

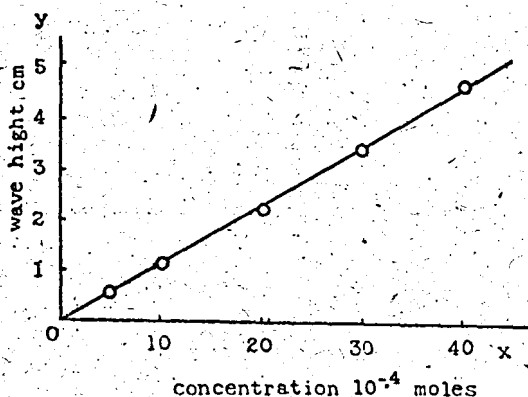


Fig. 8 : Determination curve of o-octachlorocyclohexane

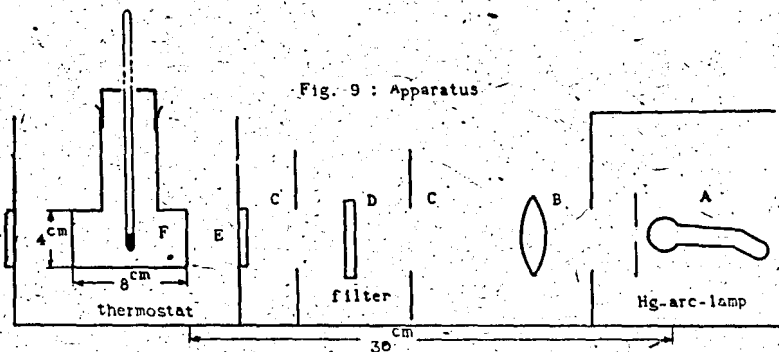


Fig. 9 : Apparatus

Fig. 8 に示す如き測定曲線を得る爲に o-octa の種々の濃度の溶液をつくり濃度と波高の関係を調べた。その際の実験条件及び実験結果を表示すれば Table 2 の通りである。

Table 2.

Table 2 : Relation between concentration and wave height of o-octachlorocyclohexane

electrolyte solution : $n/10$ $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ in Kolthoff's buffer solution (PII=7.0) + 40% dioxane + gelatin (8 drops of 1% solution)

1 mm wave height : 3.09×10^{-4} amp.

t : 5, 2 sec drop (at E.M.F. 1.00 v.)

m : 0.66 mg sec.

$m^{2/3} t^{1/6}$: 0.999

o-octa concentration	wave height
	cm
0.5×10^{-4} mol	0.55
1	1.12
2	2.25
3	3.41
4	4.61

文 献

- 1) Lane et al.; J. Amer. Chem. Soc., 54, 161 (1932)
- 2) Sator; Z. Physik. Chem., 45, 1513 (1903)
- 3) " ; J. Chem. Soc. 83 729 (1903)
- 4) 中島等; 防虫科学, 11, 3 (1949)
- 5) Van der Linden; Ber, 45, 414 (1912)
- 6) " , " . 11, 412 (//)
- 7) 浜田等; 日本農芸化学会近畿支部例会発表 (1949.6.12)
- 8) 鈴木等; 防虫科学, 10, 31 (1948)
- 9) 館; 農化, 16, 1057 (1941)
- 10) 中島等; 防虫科学, 13, 14 (1949)
- 11) 田中等; 化学と工業 2, 125 (1949)

Résumé

This paper is one of the preliminary experiments of the studies on the mechanisms of the formation of BHC.

(A). The apparatus used is shown in Fig. 9. The light source is a low pressure mercury arc lamp. It was operated on 18 volts and 3 amperes or 12 volts and 4 amperes and the groups of line longer than 3120\AA was used by filtering with the filter.

First, 2g benzene was chlorinated in carbon tetrachloride solution containing 6g chlorine under the illumination of the light at various temperatures (10° , 25° and 40°), next, various volumes of benzene (2g, 4g, 8g, 16g, 32g, and 64g) per unit volume of chlorine were chlorinated similarly at 40° . We found by polarography and observation of generated hydrochloride during the course of the reaction that the higher reaction temperature or the less volume of benzene per unit volume chlorine, the more γ -heptachlorocyclohexane and α -octachlorocyclohexane were formed (Table 1: Exp. 1. and 2 or Fig. 1 and 2). From the results of above experiments we suggested that BHC are the intermediate compounds of γ -heptachlorocyclohexane and α -octachlorocyclohexane and other higher chloride.

This suggestion was fortified by the following experiments: α -BHC and γ -BHC 2g respectively, were photochlorinated for the 4 hrs similarly and a product was obtained. The great part of this product was shown to be γ -heptachlorocyclohexane and α -octachlorocyclohexane by polarography and α -octachlorocyclohexane (mp. 148.5°) was obtained from α -BHC substantially (Table 1: Exp. 3 and 4 or Fig. 3, 4 and 7).

0.5g γ -heptachlorocyclohexane also chlorinated by above procedure and a compound (mp. ca. 100°) was obtained, its half wave potential was about -1.5 volts (Table 1: Exp. 5 or Fig. 5).

Owing to the above results we found that the photochemical reactions between benzene and chlorine in carbon tetrachloride solution were the complex chain reactions, one of which was elucidated here and shown in Fig. 6. In the figure the process of solid line were isolated substantially and the process by dotted line were observed polarographically. These reactions did not take place in darkness.

(B). α -Octachlorocyclohexane was reduced at the dropping mercury cathode using the electrolyte solution which were determined by Suzuki and Nakazima, while β -p-octachlorocyclohexane was not, its half wave potential about -0.26 volts and the calibration curve (Fig. 8) was shown by the straight line. Its equation is

$$y = 1.157x - 0.07$$

where x is the concentration of α -octachlorocyclohexane in 10^{-4} mol unit and y is the height of wave in cm. unit.